Also published as:

JP1089353 (C)

🔁 JP56034329 (B)

SEMIPERMEABLE MEMBRANE AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP53026777 (A)

1978-03-13

Inventor(s):

Publication date:

MURAKAMI KISHIYOU; SHIRANE HIROMI

Applicant(s):

SUMITOMO CHEMICAL CO

Classification:

- international:

C08J9/28; B01D71/40; B01D71/52; C08J9/00; B01D71/00;

(IPC1-7): B01D13/00; B01D31/00

- European:

Application number: JP19760102102 19760825 **Priority number(s):** JP19760102102 19760825

Abstract of JP 53026777 (A)

PURPOSE:To produce the semipermeable membrane, having continuous hole of uniform diameter in polymer and also, having superior graduation capacity of molecular weight, strength, heat-resisting property and chemical resistance, by polymerizing monomer under the existence of monomer solvent (serve both as precipitant of polymer).

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

19日本国特許庁

① 特許出願公開

公開特許公報

昭53—26777

50 Int. Cl2. B 01 D 13/00 B 01 D 31/00

@特

識別記号 102

100日本分類 13(7) **D** 4 13(7) D 42

庁内整理番号 7433-4A 7433-4A ❸公開 昭和53年(1978) 3月13日

発明の数 2 審査請求 未請求

(全 4 頁)

64 学透膜およびその製造法

願 昭51-102102

20出 顧 昭51(1976) 8 月25日

@発 明 者 村上喜昭

高槻市牧田町1319

⑫発 明 者 白根弘美

枚方市香里ケ丘8-30

人 住友化学工業株式会社 创出 願

大阪市東区北浜5丁目15番地

個代 理 人 弁理士 木村勝哉

外1名

/ . 発明の名称

半透膜およびその製造法

2. 特許請求の範囲

- (イ) モノエチレン系不飽和単量体あるいは非共 役関係にある複数値のエチレン系不飽和基を 含有する単量体とモノエチレン系不飽和単量 体との混合物を、これら単量体の溶剤として 作用し、かつこれら単量体から生成する重合 体を膨満させない沈毅剤の存在下で重合させ て得られる多孔性重合体からなる半浅膜。
- (2) モノエチレン系不飽和単量体あるいは非共 役関係にある複数個のエチレン系不飽和基を 含有 する単量体とモノエチレン系不飽和単量 体との混合物を、これら単量体の溶剤として 作用し、かつこれら単量体から生成する重合 体を影瀾させない沈澱剤の存在下で膜状で重 合させて半透膜を製造する方法。
- (3) 可視あるいは紫外線を光増感剤を添加した 重合系に照射して重合させる特許請求の範囲

第2項記載の方法。

3.発明の詳細な説明

本発明は分別に使用される半透膜の製造に関 するものである。

半透膜はタンパク、ウィルス、パクテリャあ るいはコロイド粒子を沪遜分離するのに食品工 業、医薬品工業、電子工業あるいは公害防止等 広範囲な分野で利用されている。

これ迄用いられて来たのはアセチルセルロー ス系の膜が主であるが、セルロース膜は耐薬品 性、耐熱性、耐加水分解性が低く微生物によっ ても分解が受けやすいという欠点がある。かか る欠点を克服するため芳香族ポリアミド、アク リトニトリルー塩化ビニル共重合体、ポリエチ /4 TR レンテレフタレートその他各種の合成膜の製造 が試みられている。

合成膜の主なる製法はレーブ、スリラジャン がアセチルセルロース膜の製法で行った様に高 分子を密剤に溶かしソルのゲルへの転化プロセ スを利用したものか、高分子と高分子の非溶剤

で抽出可能なるのを両者の溶剤に溶かした後、 溶剤を揮発させ製膜した後抽出を行うととによ って多孔性となしている。かかる方法で作った 膜は孔の物質性に劣り分子量分画能のすぐれた 膜を得るのは困難であり、又高分子溶液を作る 必要があるため強度向上、耐薬品性、耐熱性向 上のため有効な手段である架橋膜の製造が困難 であった。

架橋膜を得る方法としては米国特許 3880763 だモノエチレン系不飽和単量体と複数個のエチ レン系不飽和単量体の混合物を単量体及び電合 体に対する俗剤中で重合するととによって膜を 作る方法が記載されているが、孔の形成が良容 鉄の除去に基づくものであり、透過性、分子量 分面効果にすぐれた膜を得るのは困難である。

本発明者らは単量体を単量体の搭剤であり重 合体の沈澱剤の存在下で単量体を重合させると とによって重合体中に均一な孔径の連続孔が得 られることを見いだした。本発明はかかる知見 を基にして分子量分画能、強度、耐熱性、耐薬

品性にすぐれた半透膜およびその製造方法を提 供するものである。

本発明は、モノエチレン系不飽和単量体ある いは非共役関係にある複数個のエチレン系不能 和基を含有する単量体とモノエチレン系不飽和 単量体との混合物を、これら単量体の諮詢とし て作用し、かつこれら単量体から生成する重合 体を膨凋させない沈澱剤の存在下で重合させて 得られる多孔性重合体からなる半透膜、および 該モノマーを膜状で重合させて半透膜を製造す る方法である。

本発明における適当なモノエチレン不飽和単 量体は、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレ イン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、 アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、 アクリル酸ブチル、アクリル酸3級ブチル、ア タリル酸ユーエチルヘキシル、アクリル酸ユー ヒドロキシエチル、アクリル酸 2 -ヒドロキシ プロピル、アクリル酸/,4ープタンジォール、 アタリル呶3ークロルーユーヒドロキシプロピ

ル及び上記アクリル酸エステルに対応するメタ クリル酸エステルなどのアクリル酸エステル及 びメタクリル酸エステル;アクリルアミド、メ タクリルアミド、 Nーメチロールアクリルアミ ド、Nーメチロールメタクリルアミド、Hーメ チロールアクリルアミドーメチルエーテル、H ーメチロールメタクリルアミドーメチルエーテ ル及びローメチロールメタドクリルアミドーュ 14 ーメチルエーテルなどのアクリル酸アミド及び メタクリル酸アミド;酢酸ビニル、プロピオン 酸ビニル、ビニルーカーブチレート、ビニルラ ウレート、ビニルステアレートなどの脂肪族カ ルポン酸のビニルエステル; ビニルーイソブチ ルエーテル、ビニルーnー オクチルエーテルな どのアルコールのビニルエーテル; メービニル カプロラクタム、ドーメチルカルバミン酸エス テルなどのNービニル化合物;塩化ビニル、塩 化ピニリデンなどのハロゲン化ピニル、ハロゲ ン化ビニリデン化合物;スチレン、αーメチル

スチレン、クロルメチルスチレン、ビニルナフ

タリンなどのアリールピニル及びアリールビニ リデン化合物;アクリロニトリルなどのビニル ニトリル、シアノビニリデン化合物;ビニルビ リジン、 2ーメチルーケービニルピリジン、ビ ニルピロリドンなどの窒素複素環式化合物を有 するビニル、ビニリデン化合物のごときもので あり、これらは/種または2種以上を併して使 ^{14#A} 用することができる。

非共役関係にある複数個の不飽和基を有する 資当な単量体とは、 ジビニルベンゼン、 ジビニ ルピリジン、ジビニルトルエン、ジビニルナフ 々レン、フタル酸ジアリル、ジアクリル酸エチ レングリコール、ジメタクリル酸エチレングリ コール、トリメタクリル酸トリメチロールブル /f tive パン、アクリル酸トリメチロールプロパン、デ トラメタクリル酸ペンタエリスリトール、テト ラアクリル酸エリスリトール、ジメタクリル酸 トリエチレングリコール、ジアクリル酸トリエ チレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチ レングリコール、ジアクリル酸テトラエチレン

抗腸をはかららは単単体残合物の溶薬 18と対土主部/対られる、自由で出去れ一日に (E) L L L 2 2 - C 5 四 間 計

医共力八百色神台軍 , 山西出去旅館區 61 色寸 · 占者丁址与コる八用丁山用种五土儿 と磨みじゅせれぐぎ成のれーにじとくしゃエ頻 A U 女女 X C , 黑太 Y 员 裁 香 巷 A = M U K 考 成 ◆ ソセントンはいまびよりとニューシャ

沈麗祖は/成分である必要はなく、特に共軍台 。る色丁供育放出在いせカポント 、いせてへ 、れ 共くサくたれニヨシーンリチス。る色で検育な 784 X X , Y 8 Y A , A ₹ X I A \$ A Y & 下市方量台干削素規の土以「フ」と降職共力コ 合献るひ用まれでスエ鎖れい々てらず示法院 。るハナ北台兼届77年2日 42年21-1757 - 75間公静 量化上り変化する。 九爾朝の一般的遇剌方法は **函数,与多大①乐る七特膜,加路①科量单划**安 我の量、对馬の脐療太る水水。いなるな別れ行 なちのよな性話下の治学がいずの中央の百合産 4年 C 解練 存用 於示る 子 懸繭 さ せ な い も の で 。

おし 彫 3 後 用 殆 薬 工 の 囲 跡 17 夢 英 間 山 初 害 公 壮

八古各崇工千貫,業工品漢图,業工品表合仓〇 男なる七糖丹島可含干粒イトロに対いる色かど

そ々と、よれた々、々とくも対關数半る水水

丁次与口名七卦牌各類数半九八十八世品無情

, 型標情 , 測距了O る & 工 思客 A 人 載 O 陈 辭 果

又,当了吃出口名縣金屬截半名七市舍乐衣質飲

おったとののとは最初を増発するられては古

数六一台声71 林東, 浙六名卡台南努六一题斯字

林量单71 水瀬,村丁」与出代品野金賀碑北斯。

対量面の総合函数量単れるあるは重要が関数が

6 八去〉」ま改上へ転頭でなり当大な解別の難力

丁土以九二,〉卷九七二百首图当大九至几村丁

"名名社群出去各个潜风刀壮期

。 名色丁 R E ~ 10.01 校

办泺水乐水宝安川丁七丁点部大山下鲜妆台庫

野のお養食の数ななら 関フィエコ 暗雑の子 行 。占者でならなる解を顕数半ファよからる七世

> 。·也含金のよの太村のよる九ち奘掛刀群 ,の映公 アノム修繕来、厳誉。るるアンカイサモスマイ ハモン、トリビニルナフタレン及びポリビニル トルニコピイ 、ベリチェ(メミアンホルスとし チャルチャーカングーエ 1 / メミエルリケイ SCAFI-N'N 'NELVEGEKSCA ' R ' V A L L A W C A ' V A L C A W C エ 4 ,れせてせる着イビニにて ,れじてせる 強れせ とれたりょ しゅせい難とせ しれりせい 婚古商 , 4 = 3 と 類 2 と か ま , 4 し て 2 類 2 と か か す , 4 まても弱くおされ、れいても増せ上で、れじて で聞くロア、ルリアで衝夷、ホセアで磨もハロ しれりてい 煮みアと しんせてい 気ぐトリア しんせ

, 4 キーエムセヤビオリアはスコンキの神いぐ

ホンコガガ , 朴都糖ホモシ in M 放木モしまの *

ーニリグ 、ハーイリスリエタング 、ソリサリカ `Vーロモル 'ヘギVXV=コバ 'ヘみヘンV

チェルニング , ベレジキルニング , カーヒリと

。2112日本本は日東光オス 用多糖代数 , 財币丁点 6 以 3 名 色丁 銷币 政合 重 の丁間 母歌 9 小し 7 歴史 、 ロフ い 4 知 時 禁 本 。6.6.7 新厄林出去台重回出办台重解根址 ,台 直光式の用金糖や器 , 財団五しら救憩をとなる リイニロモケソトンて , ベトンペル , 台直線力 **以用を兼轄とての3 なりミヤルモントンドレイ** たどの過剰化物やアンジインチョン 単型の当か インチャートロイコスキャー殊を譲 ,れトレン ~ 小畑殿アンと除設開泊取出アンと出た合産 。八冬はらこへし糠ならころ 体を得る時にはくむみのみて適当な代謝剤を得

除魔力占在包卧市量服然专品十五下以北口,> J★整体囲跡の0.13点1.0、J校311端台部 単量体に対する比率は、単量体あるいは単量体 上であると強度的にもろい購となる。 沈澱剤の ·表考 '以降Ot ·各本〉惠弘對實際O新环,〉節政向 朝古去大城野爪与石巷丁下以名丘。21.11 主監城

不过年 0 2 上过 4 左 封 台 随 0 新 都 单 名 七 許 台 宏

基印館不采くしゃエの耐煙製のアノム溶熱薬

ものである。

実施例 /

アクリーニトリル 2.4%、 2 ーハイドロキンエチルメタクリレート 0.8%、 ジエチレングリコールジメタクリレート 0.8%の 溶液に沈澱剤としてジメチルスルネオキシド 0.4%、トルエン 2.6%を加え、 反応開始剤としてペンソフェノンを 0.04% 加えた。 0.15 mのスペーサーをはさんだガラス板の間に上記混合溶液を注入し、30分間紫外線照射を行った。

電合後膜をとりだし水中乾燥によって沈澱 剤を除去した。

得られた膜の厚み 0./m、 / 0 kg/cm² のもとでの水透過性 /500 gtd パブリングポイント/ 5 気圧であった。

得られた膜を通常実験室にて使用される連続水限外炉過装置(有効膜面積 / 3 cm²) に 装着して限外炉過性のテストをおこなった。 実験条件とテスト結果は次の通りであった。 条件圧力 2 % / cm² 、液温 2 5 °C、溶質濃度

得られた膜の厚みは 0.15 m、圧力 / 0 平/cm² のもとでの水透過性 1000 gtd 、パブリングポイント/ 5 気圧であった。

いずれも0./重量 5、送水速度 270 cc/min 実験結果

物質名	分子量	排除率(例)
牛血清アルブミン	67 <i>,000</i>	100
ペプシン	35,000	100
トリプシン	20,000	52
パクトラシン	1,500	9
ブロム・ケレゾール・グリーン	690	0

実施例 2

2 - ハイドロキシエチルメタクリレート
3.2g、ジエテレングリコールの.8gの溶液
に沈酸剤としてジオキサン1.7g、ヘブタン
0.3gを加え反応開始剤としてベンソフェノ
ン0.04gを加えた。0.15mのスペーサーをは
さんだガラス板の間に上配混合溶液を注入し
30分間紫外線照射を行った。

電台後膜をとりだし、水中乾燥によって沈 搬剤を除去した。